

专题情报资料〔026〕

# 絲綢印染译文选编

四川省科学技术情报研究所

一九八〇年四月

## 目 录

真丝织物的防皱加工法..... ( 1 )

酸性染料对蚕丝的染色等温曲线..... ( 4 )

酸性染料在蚕丝中的扩散..... ( 9 )

• 丝绸和服制品的染色及其问题..... ( 19 )

# 真丝织物的防皱加工法

本发明是关于真丝织物的防皱加工法，也即在不损伤真丝纤维独特的优良性能的情况下，能高度抑制穿着时产生折痕的方法。

本发明的特点是：把尿素或硫脲溶液施于真丝织物以后，使该织物中的水分干燥到10%以下，随后放入处理槽内，调整槽内的空气分压到250毫米汞高以下。然后，与水分含量为10%以上、100%以下的甲醛气在温度100℃以上时进行作用。之后，调整槽内压力不高于500毫米汞高并继续进行作用。

尿素或硫脲与甲醛的反应最初是加成反应，随后发生缩聚反应，进行树脂化。但若反应进展不大，防皱的持久性当然就差，而且游离甲醛也增多。

为促进加成反应，需要水分，由于下一个缩聚反应是脱水反应，所以把水分排除到系统以外就能促进反应。

甲醛—水混合气体中的水分不足10%时，反应需要时间，防皱性能也不好。另外，水分超过100%，后面的缩聚反应就不好进行，防皱性能也差。

之后，使聚合反应系统内的气体分压减小到500毫米汞高以下，最好是减至300毫米汞高以下，重复此操作一次以上，就能促进树脂化，防皱性能良好，并且游离甲醛含量不多，从而能够得到耐候性能出色的真丝织物。

气体分压在500毫米汞高以上时，反应系统内的水分就排除不完全，因此防皱性能不好，并且在减少游离甲醛含量方面也没啥效果。要想防皱性能好，并且减少游离甲醛量，就要在 $H_2O-CH_2O$ 气体反应后，使处理槽内的气体分压至少降为500毫米汞高以下，最好是300毫米汞高以下，至少要进行一次减压，最好是3—4次。这样作，最初反应是 $H_2O-CH_2O$ 系统的气体反应，反应后慢慢减少气体，促进树脂化。在产生永久性防皱性能的同时，减少游离甲醛量，这样就成功地获得了耐候性能卓越的真丝织物。

减少树脂加工后的织物中游离甲醛含量的方法，以前就有许多种，但其中大多数都是在进行树脂加工后，把甲醛水吸收剂溶液扩散再进行后焙烧来除掉甲醛水，或者是把甲醛水吸收剂添加到树脂加工前的树脂液里，而在后面的烘焙中来除掉甲醛。其实这些方法都只不过是暂时性的。但本发明的这种方法并不是暂时性的。

## 实例一：

把脱胶后的真丝电力纺于室温下浸渍在含有硝酸锌的浴中，加入10%的尿素作催化剂。100%地轧液后，热风干燥到含水率为8%，放入密闭器中。使处理槽内的空气分压分别降为50、100、150、200、300、500毫米汞高，引入含水30%的甲醛气，在温度为120℃下反应一小时。再把处理槽内的压力减至300毫米汞高并放置一小时。之后从处理槽内取出试样，在60℃下用0.2%的马塞皂、0.1%的氨水进行10分钟的皂洗，再用水洗涤并干燥后，获得的结

果如表 1 所示。

第 1 表

| 试验号 | 前真空条件<br>(处理槽内<br>空气分压) | 气体组成比            |                   | 反应条件     | 后真空条件               | 防皱度(%)      |             |             | 游离甲<br>醛量<br>(%) | 白度<br>(%) |
|-----|-------------------------|------------------|-------------------|----------|---------------------|-------------|-------------|-------------|------------------|-----------|
|     |                         | H <sub>2</sub> O | CH <sub>2</sub> O |          |                     | 相对湿度<br>65% | 相对湿度<br>80% | 相对湿度<br>95% |                  |           |
| 1   | 50mmHg                  | 0.3              | 1                 | 120℃×1小时 | 300mmHg<br>120℃×1小时 | 97.7        | 93.9        | 82.5        | 0.097            | 96.1      |
| 2   | 100 "                   | "                | "                 | "        | "                   | 96.2        | 93.1        | 91.8        | 0.101            | 94.0      |
| 3   | 150 "                   | "                | "                 | "        | "                   | 95.3        | 91.0        | 90.7        | 0.104            | 91.4      |
| 4   | 200 "                   | "                | "                 | "        | "                   | 94.5        | 90.1        | 87.0        | 0.099            | 80.5      |
| 5   | 300 "                   | "                | "                 | "        | "                   | 92.4        | 87.6        | 84.6        | 0.110            | 73.9      |
| 6   | 500 "                   | "                | "                 | "        | "                   | 90.7        | 86.7        | 84.0        | 0.108            | 64.3      |
| 7   | 常压                      | "                | "                 | 120℃×2小时 | —                   | 87.0        | 82.9        | 80.5        | 0.181            | 61.6      |
| 8   | 未处理布                    | —                | —                 | —        | —                   | 80.7        | 55.7        | 45.5        | 0                | 100       |

第 2 表

| 实验号 | 前真空条件<br>(处理槽内<br>空气分压) | 气体组成             |                   | 反应条件     | 后真空条件               | 防皱度(%)      |             |             | 游离甲<br>醛量<br>(%) | 白度<br>(%) |
|-----|-------------------------|------------------|-------------------|----------|---------------------|-------------|-------------|-------------|------------------|-----------|
|     |                         | H <sub>2</sub> O | CH <sub>2</sub> O |          |                     | 相对湿度<br>65% | 相对湿度<br>80% | 相对湿度<br>95% |                  |           |
| 1   | 50mmHg                  | 0                | 100               | 120℃×1小时 | 300mmHg<br>120℃×1小时 | 89.4        | 85.0        | 81.0        | 0.109            | 97.0      |
| 2   | "                       | 5                | "                 | "        | "                   | 90.7        | 85.7        | 83.9        | 0.097            | 96.0      |
| 3   | "                       | 10               | "                 | "        | "                   | 93.4        | 89.0        | 87.4        | 0.093            | 96.9      |
| 4   | "                       | 30               | "                 | "        | "                   | 96.4        | 93.6        | 90.8        | 0.091            | 96.3      |
| 5   | "                       | 50               | "                 | "        | "                   | 97.0        | 94.0        | 91.2        | 0.096            | 95.0      |
| 6   | "                       | 75               | "                 | "        | "                   | 93.5        | 92.8        | 87.9        | 0.104            | 84.1      |
| 7   | "                       | 100              | "                 | "        | "                   | 92.8        | 90.9        | 88.0        | 0.110            | 79.9      |
| 8   | "                       | 130              | "                 | "        | "                   | 90.0        | 86.8        | 84.8        | 0.119            | 72.3      |
| 9   | 常压                      | 30               | "                 | 120℃×2小时 | —                   | 87.0        | 82.9        | 80.5        | 0.181            | 61.6      |
| 10  | 未处理布                    | —                | —                 | —        | —                   | 81.0        | 52.5        | 40.7        | 0                | 100       |

从表 1 可知, 在引入气体之前, 若处理槽内的空气分压在 200 毫米汞高以上, 其白度及防皱性能就不好, 尤其是白度降低极为明显。因此可以得知, 在引入气体之前, 处理槽内的空

气分压必须在250毫米汞高以下。

### 实例二:

把脱胶后的真丝电力紡于室温下浸渍在含有1%氯化镁的浴中, 加入10%的硫脲作催化剂。100%的轧液后, 热风干燥到含水率为6%, 放入密闭器中。将处理槽内的空气分压减至500毫米汞高。随后以第2表所列的气体组成分别在温度120℃下处理一小时。接着将处理槽内的气体分压减到300毫米汞高并放置一小时, 然后从处理槽内取出试样, 用0.2%马塞皂、0.1%氨液在60℃下皂洗十分钟, 再用水洗涤、干燥后, 获得如表2所示的良好结果。

第3表

| 试验号 | 前真空条件<br>(处理槽内<br>空气分压) | 气体组成比            |                   | 反应条件     | 后真空条件               | 防皱度(%)      |             |             | 游离甲<br>醛量<br>(%) | 白度<br>(%) |
|-----|-------------------------|------------------|-------------------|----------|---------------------|-------------|-------------|-------------|------------------|-----------|
|     |                         | H <sub>2</sub> O | CH <sub>3</sub> O |          |                     | 相对湿度<br>65% | 相对湿度<br>80% | 相对湿度<br>95% |                  |           |
| 1   | 50mmHg                  | 50               | 100               | 120℃×1小时 | 120℃×1小时<br>50mmHg  | 97.4        | 93.5        | 89.8        | 0.054            | 97.2      |
| 2   | "                       | "                | "                 | "        | 120℃×1小时<br>150mmHg | 96.1        | 93.4        | 88.7        | 0.066            | 96.7      |
| 3   | "                       | "                | "                 | "        | 120℃×1小时<br>300mmHg | 95.0        | 93.3        | 89.4        | 0.096            | 95.0      |
| 4   | "                       | "                | "                 | "        | 120℃×1小时<br>400mmHg | 95.1        | 91.9        | 88.8        | 0.114            | 91.3      |
| 5   | "                       | "                | "                 | "        | 120℃×1小时<br>500mmHg | 93.9        | 90.7        | 86.5        | 0.120            | 87.9      |
| 6   | "                       | "                | "                 | "        | 120℃×1小时<br>650mmHg | 91.4        | 88.3        | 83.8        | 0.159            | 71.7      |
| 7   | 常压                      | "                | "                 | 120℃×2小时 | —                   | 87.0        | 82.9        | 80.5        | 0.181            | 61.6      |
| 8   | 未处理布                    | —                | —                 | —        | —                   | 80.7        | 50.7        | 39.5        | 0                | 100       |

由第2表可知, 在反应气体的组成上, 对甲醛气来说, 水分在10%以下时, 防皱性能差, 在100%以上时, 防皱性能及白度均差。由此推断: 相对于甲醛量的水分含量必须在10%以上、100%以下。

### 实例三:

把脱胶后的真丝电力紡于室温下浸渍在含有1%硝酸锌的浴中, 加入10%的硫脲作催化剂。100%地轧液后, 热风干燥到含水率为8%。随后, 置入含水量为50%的甲醛气中, 在温度120℃下处理一小时, 接着把处理槽内的气体分压减到第3表所示的数值, 并放置一小时。然后取出试样, 用0.2%的马塞皂、0.1%的氨液在温度60℃下皂洗十分钟, 再用水洗涤、干燥后, 得到如表3所示的良好结果。

如第3表明确所示, 对气体反应的后真空条件, 在处理槽内的气体分压为500毫米汞高以上时, 防皱性及白度均差, 而且游离甲醛量也多。由此可知: 在与防皱度、白度、游离甲醛量均有关的后真空方面, 处理槽内的气体分压应在500毫米汞高以下, 低一些更好。

(赵桂菊译自(日)《特許公报》昭51—19516, 李世雄校)

# 酸性染料对蚕丝的染色等温曲线

在PH为3.5时,得到了八种酸性染料被蚕丝吸附的等温曲线。已发现,作为Langmuir型和部分等温曲线的迭加,这些等温曲线具有良好的再现性;

$$(D)\phi = \frac{\kappa(S)\phi(D)\sigma}{1 + \kappa(D)\sigma} + K(D)\sigma$$

此处(D) $\phi$ 和(D) $\sigma$ 分别是染料在蚕丝中和染浴中的浓度,(S) $\phi$ 是Langmuir型吸附的饱和值,k和K是亲和系数。

已发现,当用C.I.酸性红88对蚕丝染色至最高染色吸附时,蚕丝的抗张强度和延伸率均将减小,而且在搜染后也没有变化,染色后会引起蚕丝纤维结构的变化。

## 1. 緒 言

对羊毛和尼龙染色的酸性染料,已知有离子型结合和非离子型结合,关于蚕丝,据报告,Skinner等人用搔尔威兰BS染料求出了在85°C和PH为1.6时进行染色时的吸附等温曲线。浓度高时,就符合Langmuir的吸附公式,浓度低时就不能很好符合,这是因为蚕丝染色机理比简单离子型结合复杂。又据皆川报告,对脱氨基酸处理过的蚕丝用酸性染料进行研究的表明,在PH为4—7时,与未处理丝相比的染色量较显著地下降,但是在PH为1—3的强酸性情况下,未见很大降低。这大概是因为在缩氨醇的结合部分形成了新的染色活性点。由此推测,丝绸也和羊毛、尼龙一样,存在着由离子结合以外的方式的吸附。然而有关丝绸的大多数研究,只不过是同羊毛和尼龙进行了对比,可以说对它的染色机理还不一定十分清楚。

本报告中,通过求出在染浴PH值保持一定的情况下的酸性染料染色等温曲线研究了蚕丝的染色机理。

## 2. 实 验 方 法

### 2.1 试样的准备

使用的试样、精练条件和调整方法均与以前的报告相同。但拉伸强度和脱色实验所用的试样是由本场丝绸纤维部机织研究室所提供,在品料和调整方法有所不同的、纤度为175.5d、捻数为150次/米的精练丝线。

## 2.2 使用的染料

所使用的染料是八种分子量比较低的酸性染料。染料精制如下：将市售的酸性橙7、酸性食品黄3、酸性红85用水和乙醇进行重结晶，将市售的酸性红88、酸性红73用食盐、市售的酸性绿25、酸性红27、酸性橙10用醋酸鈉分别进行盐析。对得到的染料用纸上层析法鉴定它不含不纯物。

## 2.3 染色方法

将精确称取的0.1克试样（干基）置入用盐酸将PH调至3.5的、100毫升染浴中，在60℃下染色17小时。染浴中PH的调整方法是：先由预备实验确定0.1N盐酸的加入量，再随着染色过程的进行而逐渐加进去；在3.5小时以后，取出染浴中的一部分溶液测定其PH值，再用0.02N盐酸进行精细调整。按此方法，PH的变动范围在3.50±0.07以内。调整时所需的盐酸最多0.4毫升。用一定量的25~75%的吡啶溶液使染料脱色，测定其吸光度，就可以求出染色量。吸光度和PH值分别用“Spectronic—20”型比色计和数字PH计进行测定。

## 2.4 染色丝的拉伸强度测定

用2.3的方法染色后，在温度为20℃和相对湿度为65%的条件下用“テンシロン”拉伸试验机和AIC-B型积分计进行染色丝的拉伸强度测定。测定条件为：丝长25厘米，拉伸速度150毫米/分，最大载荷为1公斤。共测定60次，取其平均值。达到断裂时的能量按下式求出

$$E = \frac{X}{6000} \times L \times S$$

式中E，能量，X，积分计读数，L，最大载荷，S，拉伸速度。

## 2.5 染色丝的脱色实验

将用酸性红88染色后的丝在浴比1:100、温度60℃的0.05N硫酸钠溶液中浸泡17小时。一面用振动装置进行搅拌，一面进行脱色。脱色量是用脱色液进行直接比色来确定，用每一克无水丝的克当量数来表示。

## 2.6 脱氨基酸丝的准备和它对盐酸及染料吸附量的测定

脱氨基酸丝的准备步骤如下：在相当于生丝用量30倍的醋酸溶液中加入等当量的亚硝酸钠，在此冷溶液（5℃以下），分别进行1、2、5和24小时的浸泡处理，之后用纯水充分洗净并干燥。

脱氨基酸对盐酸的吸附是在浴比1:100、温度60℃、浓度0.0316N盐酸溶液中浸泡17小时条件下进行。在室温下用氢氧化钠对浸泡前后盐酸的浓度进行滴定就可求出吸附量。另外脱氨基酸丝对染料的吸附量按2.3的染色方法在染料浓度为 $100 \times 10^{-5}$ 当量/升和 $1000 \times 10^{-5}$ 当量/升的两个标准下进行的。

### 3. 实验结果和讨论

图1为酸性染料对蚕丝的染色等温曲线。对各种染料来说,当染浴浓度上升到 $50 \times 10^{-5}$ 当量/升附近时,染色量都急剧增大,但是当浓度一到 $100 \times 10^{-5}$ 当量/升以上时,酸性橙10、酸性食品黄3、酸性红27、酸性橙7的染色量增加就很少,到 $500 \times 10^{-5}$ 当量/升附近时,就几乎达到一个固定值。与此相反,酸性红88、酸性红73、酸性红85、酸性绿25在染浴浓度一到约 $100 \times 10^{-5}$ 当量/升以上时,染色量就随着染浴浓度的增加而几乎成直线的增加。

O. 格伦和 W. 伯克曼按照对涤纶的阳离子染料染色等温曲线适用的(1)式对这些色染等温曲线进行了解析:

$$(D)\phi = \frac{\kappa(S)\phi(D)\sigma}{1 + \kappa(D)\sigma} + K(D)\sigma \quad (1)$$

中,  $(D)\phi$ 为吸附量,  $(D)\sigma$ 为达到平衡时的染浴浓度,  $(S)\phi$ 为饱和吸附量,  $K$ 、 $\kappa$ 为常数。

利用最小2乘法求出(1)式的 $(S)\phi$ 、 $K$ 、 $\kappa$ 的值如表1。对于酸性红88,若从(1)式的预测值绘图,就如图2所示。染浴浓度在约 $100 \times 10^{-5}$ 当量/升以下时,反而扩大了和由Langmuir的吸附式得出的实验值的差别。染浴浓度增高时,全部染料的符合性几乎都有所提高。对别的染料也同样有这样的倾向。因而可以考虑用(1)式来近似地表示对蚕丝的酸性染料的染色等温曲线。

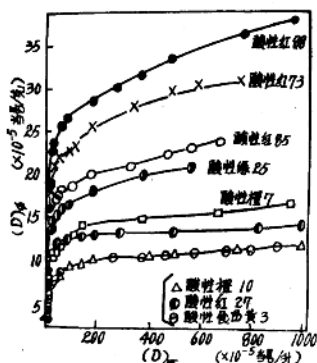


图1: 在60°C和PH为3.5时, 酸性染料对蚕丝的染色等温曲线。

表1 无机性/有机性比值和由方程(1)计算所得的 $(S)\phi$ 、 $\kappa$ 、 $K$ 值

| 染料     | 无机性/有机性比值 | 方程 (1)    |          |        | $\frac{\kappa}{K}$ |
|--------|-----------|-----------|----------|--------|--------------------|
|        |           | $(S)\phi$ | $\kappa$ | $K$    |                    |
| 酸性橙7   | 3.0       | 14.9      | 0.048    | 0.0024 | 19.8               |
| 酸性红88  | 2.5       | 33.8      | 0.024    | 0.0057 | 4.3                |
| 酸性食品黄3 | 5.3       | 10.6      | 0.056    | 0.0014 | 40.2               |
| 酸性橙10  | 5.3       | 10.5      | 0.046    | 0.0019 | 24.0               |
| 酸性红73  | 4.0       | 30.4      | 0.034    | 0.0023 | 14.7               |
| 酸性红27  | 6.3       | 14.2      | 0.064    | 0.0002 | 322.0              |
| 酸性绿25  | 3.4       | 20.1      | 0.052    | 0.0026 | 19.8               |
| 酸性红85  | 2.6       | 20.2      | 0.094    | 0.0055 | 17.1               |



可以认为(1)式中的 $\kappa$ 和 $K$ 分别是表示Langmuir型和分配型的吸附强度的参数。因此,研究了 $\kappa/K$ 的值与染料的无机性/有机性比值之间的关系。因本实验所用染料的无机性/有机性比值没有很大的变化,故多少含有不确切性,但是当表1所示染料的无机性/有机性比值变小时,可以看到 $K$ 值就增大, $\kappa/K$ 的值减小的倾向。可以认为,随着染料疏水性增强,除了Langmuir型吸附以外,分配型吸附也增大。

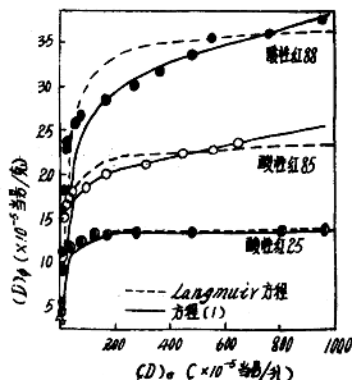


图2: 对于吸附等温曲线方程(1)和Langmuir方程颇为符合

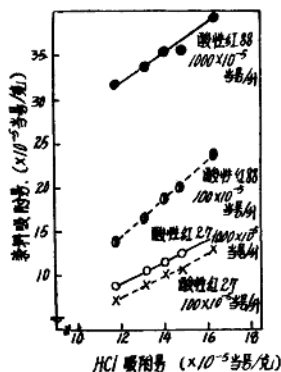


图3: 对于脱氨基酸丝酸性染料和盐酸之间的吸附关系

此外,  $(S)_\phi$ 表示Langmuir型吸附的饱和值除酸性红88和酸性红73以外, 其它  $(S)_\phi$  值与盐酸的饱和值近似, 或者是一些比它们稍小的值。与此相反, 酸性红88和酸性红73分别显示出1.7和1.5倍当量的  $(S)_\phi$  值。

脱氨基酸丝对染料和盐酸的吸附量的研究结果见图3。可以看出各种情况下都成比例关系, 酸性红88的直线斜率约1.90, 酸性红27的约1.15。由此可知, 酸性红27与盐酸大致是等当量吸附。相反, 酸性红88有比盐酸大的吸附量。而且, 即使在等电点 ( $\text{PH}3.8 \sim 3.9$ 附近) 以上的高PH染浴中染色, 也显示出象图4那样的酸性红88有比盐酸饱和值还大的吸附量。根据这些也可以认为, 除了在酸性红88的情况里有取决于氨基酸基的离子型结合外, 也存在有显示分配型的氢结合和按照无极性的范德瓦尔斯等力的非离子型结合的染色等温曲线。

接着进行了用酸性红88染色的丝的拉伸强度和脱色实验。如表2所示, 与未染色丝相比, 随着染色的进行, 丝的强度、伸长度和能量均发生若干变化, 即使是用酸性红88染色的、染色量在  $29.1 \sim 34.5 \times 10^{-5}$  当量/克的丝也显著下降。另一方面, 在硫酸钠溶液中进行脱色, 如图5所示, 可以看出脱色量有稍微弯曲的部分。脱色处理对丝的强度、伸长度和能量几乎看不出有什么影响。对于这些结果, 与其笼统地认为是由于染色量的增加或离子型结合以外的吸附量的增加而引起的, 还不如认为由纤维内部细微结构等变化所造成的影响更大些。然而, 在这里, 我想指出对于染色量在约  $29 \times 10^{-5}$  当量/克以上的丝纤维, 在拉伸强度方面也要发生变化。

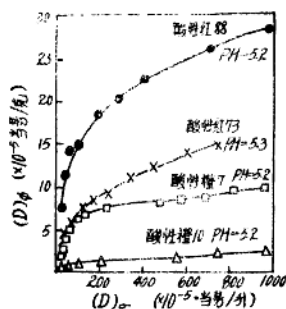


图 4: 在比丝绸等电点高的 PH 染浴中酸性染料对蚕丝的吸附等温曲线

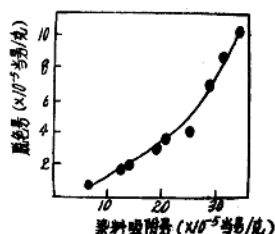


图 5: 用酸性红88染过色的蚕丝在0.05N硫酸钠溶液中60°C时的脱色量

表 2 因脱色而引起的蚕丝断裂强度、伸长度和能量的变化。

| 试 样          | 脱 色 前                                 |             |            |              | 脱 色 后                                 |             |            |              |
|--------------|---------------------------------------|-------------|------------|--------------|---------------------------------------|-------------|------------|--------------|
|              | 吸附的染料<br>( $\times 10^{-5}$ 当<br>量/克) | 强度<br>(克/紫) | 伸长度<br>(%) | 能量<br>(毫克/紫) | 吸附的染料<br>( $\times 10^{-5}$ 当<br>量/克) | 强度<br>(克/紫) | 伸长度<br>(%) | 能量<br>(毫克/紫) |
| 未染色          | —                                     | 4.10        | 19.3       | 129          | —                                     | 4.10        | 18.9       | 126          |
| 用酸性红<br>88染色 | 13.8                                  | 3.89        | 17.0       | 109          | 12.1                                  | 3.60        | 15.0       | 89           |
|              | 25.4                                  | 3.85        | 17.2       | 110          | 21.6                                  | 3.72        | 16.3       | 99           |
| 用酸性红<br>27染色 | 29.1                                  | 3.71        | 16.6       | 103          | 22.5                                  | 3.65        | 16.4       | 97           |
|              | 34.5                                  | 3.05        | 12.0       | 61           | 24.2                                  | 3.03        | 12.3       | 60           |
|              | 8.1                                   | 3.90        | 18.9       | 122          | 0.2                                   | 3.83        | 19.2       | 119          |
|              | 12.8                                  | 3.84        | 18.5       | 116          | 2.9                                   | 3.78        | 17.7       | 108          |
|              |                                       |             |            |              |                                       |             |            |              |

参考文献 (略)

(李世雄译自《纖維学会志》Vol. 35, No. 1,

P. 90—93, 赵仲明校)

# 酸性染料在蚕丝中的扩散

研究了酸性染料在具有圆形横断面的蚕丝蛋白内部的浸透。按下面的公式用显微分光光度计测量了在染色后丝蛋白内部断面里的浸透距离(X)，从而测定了染料浸透系数：

$$P = \frac{X^2}{t}$$

此处 t 为染色时间。

得到的结果如下：

(1) 除了延长染色外，浸透距离均正比于染色时间的平方根。

(2) 浸透距离明显地受染色温度的影响，并且也大大地取决于染料品种，然而在浸透的表现活化能方面，这些染料间并没有大的差别，都在6—8千卡/克分子之间。

(3) 酸性橙7、酸性食品黄3和酸性红18的浸透系数随着染浴PH值的减小而增加，但酸性红88的浸透系数保持不变。酸性红18的浸透系数随着染浴中染料浓度的增加而增加。

(4) 对那些具有相同磺酸基数目的染料，它们的浸透系数随着分子量或原子数目的增加而减小，或者随着染料的无机性/有机性比值的减小而减小。

将具有相同母体结构的染料的浸透系数进行比较后表明，浸透系数随着磺酸基数的减少而减小，其减小程度随PH在4.0以上或以下而大不相同。

(5) 假如仔细地使横断面厚度均匀一致，已发现通过该实验技术有可能获得扩散系数D(c)。已观察到酸性红18的扩散系数取决于丝蛋白内部的染料浓度。

## 1. 緒 言

染料向纤维内部的扩散对于均染、浸透或洗濯等的染色坚牢度来说是很重要的。关于染料在聚酰胺内的扩散已进行了很多的研究，然而对丝绸进行的研究就不多。据认为这是因为蚕丝太粗、断面形状不均一，所以处理起来就很困难。

在本报告中，蚕丝蛋白纤维的样品是用从成熟蚕的液状丝制作的断面大致为圆形的蚕丝蛋白天蚕丝为原料，用显微分光光度计测定了已扩散到天蚕丝内部的染料浸透距离。从浸透距离和染色时间的关系求出了染料浸透系数，研究了染色温度、PH、染料浓度、染料的化学结构等所给予蚕丝染色的影响。

## 2. 实 验 方 法

### 2.1 试样的准备

蚕丝丝蛋白天蚕丝（以下称天蚕丝）是以小松的方法为标准制作的。亦即将从成熟蚕（家蚕）中摘取出来的、直径约3毫米的、成圆柱状的中部系腺投入加有冰的纯水中，冷却2—3分钟后，再拉伸便制成了天蚕丝。将得到的天蚕丝在无负荷的情况下风干后，再进行精炼和从乙醚—乙醇中抽出供试验用。精炼是因50倍量的0.5%橄榄油皂于95—99℃下进行两次，每次40分钟。然后用0.05%的碳酸钠（40—50℃，10分钟）和纯水洗净。抽出是用索格利特抽出器在乙醚—乙醇（体积比为1:1）中进行50小时。

### 2.2 天蚕丝的性质研究

#### 2.21 X线绕射

使用的是“理学电机公司”制造的X线绕射装置，用带有Ni滤波器的CuK $\alpha$ 线在20毫安40千伏下曝光40分钟。拍摄了X线绕射照片。

#### 2.22 双折射

天蚕丝的双折射是用日本光学公司制的偏光显微镜（POH5型）、采用“ハビネコンセクタ”的方法测定其阻滞。使用光源为钠灯（波长589m $\mu$ ）。

#### 2.23 密度

以甲苯和四氯化碳为溶液用密度锥形管法进行测定。测定温度为25℃。测定时不必考虑水分的影响，从干燥器中取出来后立即放入密度锥形管中进行测定。

### 2.3 染料和染色方法

所使用的6种酸性染料如表1所示。将市售的酸性橙7、酸性食品黄3、酸性红18用重结晶法进行精制；将市售的酸性红88和酸性红73用食盐、酸性红1和酸性绿25用醋酸钠分别进行盐析，对得到的染料用纸上色层分析法鉴定，确认它们不含不纯色素。

染色过程是：用棉纱将粗为 $350 \pm 25 \mu$ 、长为3厘米的天蚕丝绑在搅棒的尖端，浸渍在测定的温度、染料浓度、PH、浴比为1:20000的染浴中。染色时以每分钟140次的速度转动搅棒。根据浸透距离与时间的平方根的关系，将染色时间定为60分钟。然后，浸透距离是从两根天蚕丝的平均值求出。

### 2.4 用显微分光光度计测定染料浸透距离的方法

染色试样的干燥和包埋。参考津田的方法用切片机切片。也即，染色后的试样用滤纸除去水分后放入干燥器中，将该干燥器放在冷藏库中（约5℃）。天蚕丝的包埋是用两块厚500 $\mu$ 的赛璐璐板把染色试样的两侧挟住，与此同时，其表里用粘接剂（环氧树脂）将250 $\mu$ 厚的赛璐璐板粘合成夹层状，再用夹板将其固定下来。

表 1

所使用的酸性染料

| 染料      | 化学结构 | 分子量 | 原子数 | 无机性/有机性比值 |
|---------|------|-----|-----|-----------|
| 酸性橙 7   |      | 350 | 35  | 3.0       |
| 酸性红 88  |      | 400 | 41  | 2.5       |
| 酸性食品黄 3 |      | 452 | 39  | 5.3       |
| 酸性红 18  |      | 600 | 49  | 6.3       |
| 酸性红 73  |      | 556 | 49  | 4.0       |
| 酸性红 1   |      | 509 | 46  | 5.3       |
| 酸性绿 25  |      | 622 | 62  | 3.4       |

表 2 丝蛋白线直径与双折射或密度之间的关系

| 丝蛋白线直径<br>( $\mu$ ) | 双折射<br>( $\times 10^{-3}$ ) | 密度<br>(克/厘米 <sup>3</sup> ) |
|---------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 220                 | 46                          | 1.350                      |
| 250                 | 50                          | 1.351                      |
| 290                 | 51                          | 1.350                      |
| 305                 | 50                          | 1.350                      |
| 320                 | 52                          | 1.350                      |
| 355                 | 53                          | 1.353                      |
| 400                 | 47                          | 1.351                      |

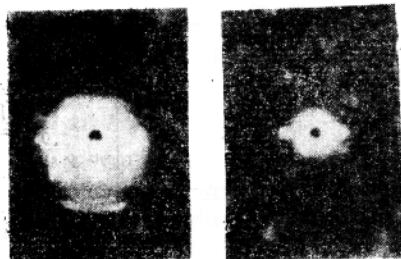


图 1. 由成熟蚕液状丝制作的丝蛋白纤维的X线绕射照片

### 3. 实验结果和讨论

#### 3.1 天蚕丝的性质和染料向天蚕丝内部的浸透

据小松报告, 根据X线绕射、红外吸收光谱和机械性质等试验结果, 可知天蚕丝和由蚕吐丝形成的丝蛋白之间没有显著的不同, 再者在进行本试验时, 其大前提是制成的所有天蚕丝的纤维构造、表面构造、理化性质等特性都是相同的。为此, 用X线绕射、双折射、密度测定等法研究了天蚕丝的粗细和性质之间的关系。如图1所示的天蚕丝X线绕射照片, 显示了在结晶化和取向方面很典型的蚕丝蛋白纤维的图形, 再者, 直径 $250\mu$ 和 $350\mu$ 的X线绕射照片之间几乎看不出有什么差别。对这些情况也按照表2的双折射和密度进行了推测。

根据这些结果可以认为, 制成的天蚕丝作为蚕丝蛋白纤维的样品是有效的, 且在直径 $250\mu$ — $400\mu$ 之间, 大体上可以忽略粗细所造成的影响。在本实验中, 为了更慎重起见, 选择直径为 $350\pm 25\mu$ 的天蚕丝供实验用。

用显微分光光度计测定染料在天蚕丝内部浸透情况的一个例子如图2所示。纵轴表吸光度, 横轴表示在直径方向对天蚕丝断面进行扫描的距离。图中的一个刻度相当于 $6.25\mu$ 。若是未弯曲的试样切片, 测定曲线的左右就是对称的。

染料的浸透距离就是从吸光度空白值开始升高之点到返回空白值之处为终点之间的距离减去点径后的值。取两根天蚕丝的平均值。这样, 用所得到的浸透距离对染色时间的平方根作图就如图3所示。染色时间在90分钟以内时, 成直线关系, 但染色时间一超过两小时, 可以看出偏离直线的倾向。这样的关系对任何染料和染色温度都是一样的。因此以吉田、弘田和Lemin, Vickerstaff的方法为准, 根据染色初期直线的斜率利用(1)式就求出了P(这就叫染料的浸透系数),

$$P = \frac{X^2}{t} \quad (1)$$

式中P为染料浸透系数, X为染料的浸透距离, t为染色时间。表3是染色时间对浸透距离和浸透系数的影响的研究结果。虽然随着时间的推移, 染料向内部浸透, 但该浸透距离即使在 $60^\circ\text{C}$ 下染色5小时也不超过天蚕丝半径的二分之一。再者从测量精度来看, 浸透距离越长, 各方面就越好, 而另一方面, 为了从(1)式求出浸透系数, 又必须在浸透距离和染色时间的

使用的切片机为滑行式, 用该切片机(标本的最小切片为 $0.5\mu$ )把所有的天蚕丝厚度切成均匀一致是困难的。但是在试验中, 因为目的是测定浸透距离, 故选择没有留下切片机刀刃条痕的试样供测定用。所使用的显微分光光度计是作为岛津自动记录分光光度计(MPS-50L)付层装置的显微分光装置。测定时, 以染色天蚕丝断面的最大吸收波长 $20\mu$ 作为点径, 一面在横断面切片的直径方向对试样扫描, 一面测定吸光度。

平方根成直线关系的范围内。根据以上原因，用染色时间为60分钟来计算浸透系数。另外，据认为，虽然浸透系数是按实验式求出来的，与从理论上推导出来的式子的扩散系数不同，可是其量纲  $[L^2 T^{-1}]$  具有与扩散系数相同的物理意义。也观察到了由于染料和染色条件的不同而浸透距离的界限不清晰的情况。象这样的现象在用酸性橙 7 染料和在 PH 高的染浴中进行染色的试样中可以见到很多。分界限不清楚试样的浓度分配曲线的斜率降低时，在变得平缓的浸透距离读数上可能含有任意性。但是如清水、高沢等报告，为了对由于染料、纤维、染色条件的不同而引起的情况变化进行比较，浸透系数也能成为有效的参数。

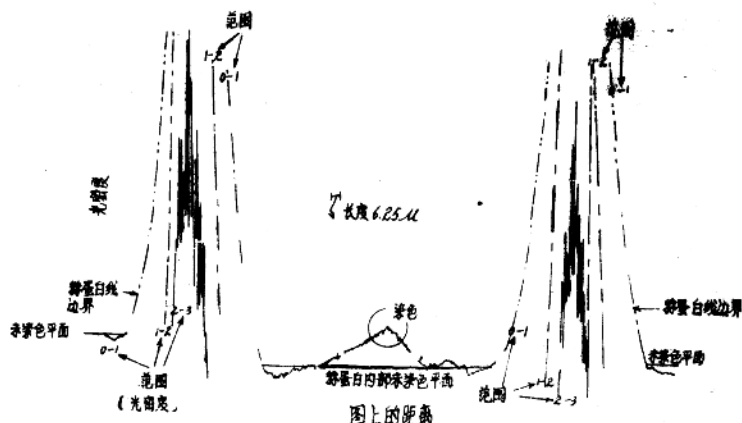


图 2：用显微分光光度计测量的染色丝蛋白线的扫描光谱（波长：495mμ）。染色条件：酸性红 18， $5.0 \times 10^{-4}$  当量/升，PH 3.5，70℃，两小时。

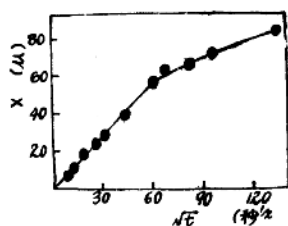
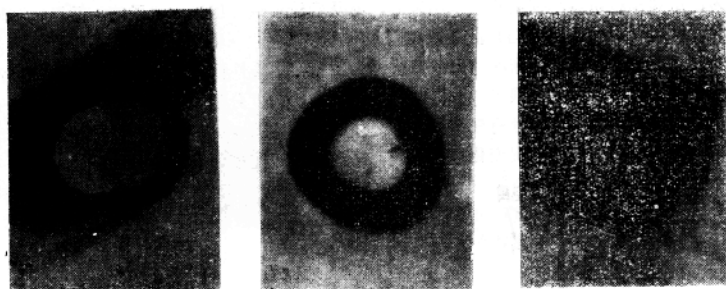


图 3：浸透距离和染色时间的关系。染色条件：酸性红 18， $5.0 \times 10^{-4}$  当量/升，PH. 3.5，60℃。

表 3 在各染色时间内由方程  $\rho = \frac{X^2}{t}$  所计算的浸透距离(X)和浸透系数(ρ)。染色条件：酸性红 18， $5.0 \times 10^{-4}$  当量/升，PH 3.5，60℃

| 染色时间<br>(分) | 染色距离 (μ) | 浸透系数<br>( $\times 10^{-8}$ 厘米/分) |
|-------------|----------|----------------------------------|
| 1           | 3.8      | 14.4                             |
| 2           | 8.0      | 32.0                             |
| 5           | 16.0     | 51.2                             |
| 10          | 22.5     | 50.6                             |
| 30          | 38.9     | 50.4                             |
| 60          | 58.1     | 56.2                             |
| 90          | 63.2     | 44.4                             |
| 120         | 66.5     | 36.9                             |
| 180         | 72.6     | 29.3                             |
| 300         | 83.1     | 23.0                             |



30℃

60℃

70℃

图4：染色后天蚕丝的横断面，染色条件：酸性红18， $5.0 \times 10^{-4}$ 当量/升，PH为3.5，2小时。

### 3.2 温度的影响

在染料浓度为 $5.0 \times 10^{-4}$ 当量/升、PH为3.5时，用酸性红18染色后的天蚕丝断面的一个例子如图4所示。从图中可以清楚地看出，染料的浸透因染色温度的不同而显著不同。从(1)式算出的浸透系数如图5、表4所示。也观察到了因染料不同而各不相同等情况。其增加程度虽因染料不同而不同，但在90℃时的浸透系数大概是60℃时的3—4倍；是30℃时的6—10倍。用阿伦尼乌斯法对表4中各种温度的浸透系数作图就如图5所示，无论哪种染料都不是完美的直线，但也看不出变曲部分。若用统计学的方法研究这种阿伦尼乌斯图，其结

表4

酸性染料对蚕丝蛋白的浸透系数  
(染色条件： $5.0 \times 10^{-4}$ 当量/升，PH3.5，1小时)

| 温 度   | 酸性橙7  | 酸性红88 | 酸性红18 | 酸性红73 | 酸性红1  | 酸性绿25 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 30℃   | 28.5  | 15.8  | 25.7  | 18.2  | 20.0  | 12.8  |
| 40℃   | 36.5  | 22.0  | 30.2  | 22.0  | 30.2  | 15.0  |
| 50℃   | 75.9  | 29.7  | 47.0  | 30.8  | —     | 20.2  |
| (55℃) |       |       |       |       |       |       |
| 60℃   | —     | 30.2  | 56.3  | 39.5  | 54.7  | 26.0  |
| 70℃   | 124.1 | 59.4  | 68.9  | —     | 83.3  | 34.8  |
| 80℃   | 167.7 | 83.3  | 124.1 | 65.7  | 112.9 | 47.5  |
| 90℃   | 211.3 | 145.1 | 206.1 | 90.5  | 152.3 | 75.9  |

单位： $\times 10^{-6}$ 厘米/分



果是, 适合于表 5 中回归式量度的F值就远比F表的值大, 可以说存在有99%的有意回归。虽然仅用统计学的方法进行判断是危险的, 可是即使把图 5 看作直线也没有什么妨碍。因此, 用最小 2 乘法求出直线回归式的斜率 (B), 从此斜率就可计算出表现活化能为 6—8 千卡/克分子。而且也看不到各染料间的有规则的关系。

北村在寻求蚕丝蛋白分子的转移温度时, 用 Crank 式求出了酸性橙 II 的活化能。根据这个结果, 可以得到活化能为 2.01 千卡/克分子 (30—60℃) 和 10.98 千卡/克分子 (20—25℃)。由于基质、实验、计算方法不同, 要将这些结果和本实验的值进行严密比较是困难的, 但因为大体上没有差别, 也可认为本实验的值大致是妥当的。

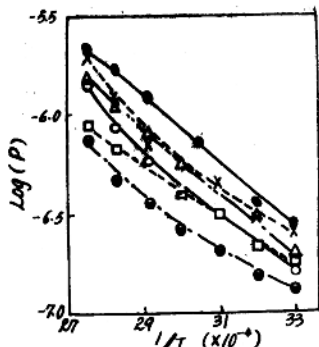


图 5 酸性染料浸透系数的阿伦尼乌斯图。染色条件:  $5.0 \times 10^{-4}$  当量/升, PH3.5, 1 小时

•, 酸性橙 7,      ○, 酸性红 18,  
×, 酸性红 18,      □, 酸性红 73,  
△, 酸性红 1,      ●, 酸性绿 25,

表 5 对浸透系数的阿伦尼乌斯图形所作的统计试验和表现活化能

| 染料     | B     | A     | F 值     | E <sup>2)</sup><br>(千卡/克分子) |
|--------|-------|-------|---------|-----------------------------|
| 酸性橙 7  | -1635 | -1.14 | 184***) | 7.48                        |
| 酸性红 88 | -1685 | -1.30 | 74**    | 7.71                        |
| 酸性红 18 | -1592 | -1.40 | 88**    | 7.29                        |
| 酸性红 73 | -1291 | -2.51 | 469**   | 5.91                        |
| 酸性红 1  | -1602 | -1.41 | 923**   | 7.33                        |
| 酸性绿 25 | -1379 | -2.40 | 142**   | 6.31                        |

1) 有效程度为 1%      2)  $E = 2.303 \times 1.987 \text{ 千/克分子} \cdot \text{度} \times B$

然后又同其它纤维进行了比较。据 Alexander 等报告, 对羊毛扩散的活化能在酸性橙 II 的情况下是 13 千卡/克分子 (0—13℃), 据吉田等报告, 就尼龙来说是 14.8—18.4 千卡/克分子 (70—100℃)。

因为这些文献同本报告在实验、测定方法等上都不同, 所以一概没有进行比较。但可以认为, 活化能比羊毛和尼龙要小。这些结果也意味着, 染料向天蚕丝内部的扩散和浸透, 从能量观点来看也比羊毛和尼龙容易发生, 可以认为这是丝绸容易染色的一个原因。

接着, 研究了扩散系数对浓度的依赖性。为了能从显微分光光度计的测定中求出扩散系数, 必须使用厚度均一的天蚕丝断面。由于切片机的精度、切断的困难等原因, 在试样厚度